

## 明 細 書

### 複合材料振動装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、音響インピーダンスが異なる複数の材料部分が結合された複合材料振動装置に関し、例えば、圧電素子などの振動部材に低音速かつ低減衰の反射層連結がされている複合材料振動装置に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、圧電共振子や圧電フィルタを構成する圧電共振部品として、圧電振動素子の上下にケース基板を積層した構造のものが広く用いられている。この場合、圧電素子の圧電振動部の振動を妨げないための空間を積層体内に形成しなければならない。従って、積層されるケース基板の圧電素子側の面に空洞を形成するための凹部を形成する方法、あるいは圧電素子にケース基板を積層するにあたり、空洞を形成するために接着剤塗布エリアを空洞を除いた領域とする方法などが用いられていた。
- [0003] 上記のように、従来の積層型の圧電共振部品では、圧電振動部の振動を妨げないための空洞を形成しなければならず、そのため小型化が困難であった。また、コストを削減することが困難であった。
- [0004] 他方、空洞を有しない積層構造のバルク型音波フィルタが開示されている(特許文献1参照)。図3に示すように、バルク型音波フィルタ211では、基板212上に多数の膜を積層することにより圧電フィルタが構成されている。
- [0005] すなわち、この積層構造中には、圧電層213が形成されており、圧電層213の上面及び下面に電極214、215が積層されて、圧電共振子が構成されている。
- [0006] 上記圧電共振子の下面には、シリコンやポリシリコンなどの膜を積層することにより、上層216、中層217及び下層218からなる積層構造の音響ミラー219が構成されている。また、圧電共振子の上面にも、同様の積層構造を有する音響ミラー220が積層されており、該音響ミラー220上に保護膜としてのパッシベーション膜221が形成されている。
- [0007] 上記音響ミラー219では、中層217の音響インピーダンスが、上層216及び下層2

18の音響インピーダンスよりも高くされている。音響ミラー220においても、同様に中層の音響インピーダンスが、上層及び下層の音響インピーダンスよりも高くされている。

- [0008] 上記バルク型音波フィルタ211では、音響ミラー219、220を圧電共振子部分に積層することにより、圧電共振子から伝播してきた振動が圧電共振子側に反射される。従って、圧電共振子部分の共振特性に影響を与えることなく、基板212を用いて機械的に保持することができる。
- [0009] 他方、下記の特許文献2には、振動部材としての圧電素子に対して、圧電素子よりも音響インピーダンスが低い反射層を介して、保持部材を連結してなる複合材料振動装置が開示されている。ここでは、反射層の音響インピーダンス $Z_2$ が圧電素子の音響インピーダンス $Z_1$ よりも小さく、かつ保持部材の音響インピーダンス $Z_3$ よりも小さくされている。圧電素子から反射層に伝播してきた振動が反射層と保持部材との界面で反射される。そのため、大きな振動減衰域を必要とすることなく、圧電素子を支持することが可能であるとされている。上記反射層は、例えばエポキシ樹脂により構成される旨が示されている。

特許文献1:特開平10-270979号公報

特許文献2:特開2002-164764号公報

### 発明の開示

- [0010] 図3に示したバルク型音波フィルタ211では、音響ミラー219、220は、圧電共振子側から伝播してきた振動を反射させるように構成されているが、各音響ミラー219、220は、それぞれ、中層の上下に上層及び下層を積層してなり、中層の音響インピーダンスが上層及び下層の音響インピーダンスより高くされている。従って、音響ミラー219、220として多数の材料層を積層しなければならず、空洞の形成は省略し得るものとの、バルク型音波フィルタ211では、多数の材料層を積層しなければならないため、小型化、特に低背化が困難であった。また、製造工程も煩雑であった。
- [0011] さらに、上記バルク型音波フィルタ211では、圧電共振子の側方振動が伝播するが、交互に伝播してきた振動が、圧電共振子の側方部分においてダンピングされ、従って圧電共振子部分の側方が固定されることにより圧電共振子の共振特性が保

持構造により劣化するという問題もあった。

- [0012] 特許文献2に記載の複合材料振動装置では、上記のように、圧電素子に、音響インピーダンスを $Z_2$ が相対的に低い反射層を介して保持部材が連結されていた。そのため、圧電素子の特性に影響を与えることなく、保持部材により圧電素子を支持することができるとされていた。
- [0013] しかしながら、エポキシ樹脂を用いて反射層を形成した場合、必ずしも圧電素子の電気的特性の低下を抑制することなく、圧電素子を機械的に支持することはできなかった。すなわち、反射層を介して圧電素子に保持部材を連結したとしても、十分な電気的特性を得ることは困難であることがあった。
- [0014] 本発明の目的は、上述従来技術の欠点を解消し、比較的簡単な構造で振動部材の振動特性に影響をほとんど与えることなく支持することができ、小型化が容易であり、さらに電気特性に優れた複合材料振動装置を提供することにある。
- [0015] 上記目的を達成するため、本発明の複合材料振動装置は、第1の音響インピーダンス値 $Z_1$ を有する材料からなり、振動発生源となる振動部材と、第1の音響インピーダンス値 $Z_1$ よりも低い第2の音響インピーダンス値 $Z_2$ を有する、熱により硬化される硬化性樹脂、硬化剤及びシリコーン化合物を少なくとも含む樹脂組成物の硬化物からなり、かつ前記振動部材に連結された反射層と、前記第2の音響インピーダンス値 $Z_2$ よりも大きな第3の音響インピーダンス値 $Z_3$ を有する材料からなり、前記反射層の前記振動部材が連結されている側とは反対側に連結された保持部材とを備え、反射層と保持部材との界面において振動部材から反射層に伝播してきた振動が反射されるよう構成されていることを特徴とする。
- [0016] 本発明の複合材料振動装置のある特定の局面では、前記硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする。
- [0017] さらに、本発明の複合材料振動装置の他の特定の局面では、前記シリコーン化合物が前記樹脂組成物中に6~60wt%含まれている。
- [0018] 本発明の複合材料振動装置の更に別の特定の局面では、前記シリコーン化合物が、ポリオルガノシリセスキオキサン硬化物で被覆されたシリコーンゴムパウダーである。

[0019] 本発明の複合材料振動装置では、好ましくは、前記反射層における、5MHzでの音速が2600m/s以下であり、かつ5MHzでの減衰係数が3.5dB/mm以下であることを特徴とする。

[0020] 本発明に係る複合材料振動装置の製造方法は、本発明の複合材料振動装置を得るための方法であって、前記振動部材および前記保持部材を準備する工程と、熱により硬化される硬化性樹脂、硬化剤、及びシリコーン化合物を少なくとも含む未硬化の樹脂組成物を準備する工程と、前記未硬化の樹脂組成物により、前記振動部材および前記保持部材を貼り合わせる工程と、前記未硬化の樹脂組成物を硬化させ、前記振動部材および前記保持部材に連結された前記反射層を形成する工程とを備えることを特徴とする。

[0021] また、本発明に係る複合材料振動装置の他の特定の局面では、該製造方法は、前記振動部材および前記保持部材を準備する工程と、熱硬化性樹脂、硬化剤、及びシリコーン化合物を少なくとも含む樹脂シートを準備する工程と、前記樹脂シートを、前記振動部材および前記保持部材の間に配置する工程と、前記樹脂シートを硬化させ、前記振動部材および前記保持部材に連結された前記反射層を形成する工程とを備えることを特徴とする。

[0022] 本発明に係る製造方法では、好ましくは、上記樹脂組成物の硬化は、加熱により行われる。

[0023] 本発明の複合材料振動装置を用いれば、樹脂を硬化することのみで反射層の形成が可能となり、複数の材料層を積層する必要がなくなるため、製造工程が簡略化できる。また、前記反射層に用いられる樹脂は、接着性も有していることから、複合材料振動装置の低背化、小型化、低コスト化が可能となる。さらに、本発明の複合材料振動装置の反射層は低音速かつ低減衰であるため、前記複合材料振動装置の電気特性が向上する。

#### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は本発明の複合材料振動装置の分解斜視図である。

[図2]図2は本発明の複合材料振動装置の外観を示す斜視図である。

[図3]図3は従来の複合材料振動装置としてのバルク型音波フィルタを示す縦断面図

である。

### 符号の説明

[0025] 1…複合材料振動装置

2…圧電共振子

3、4…反射層

5、6…保持部材

11…励振電極

12、13…容量電極

14、15…外部電極

### 発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明の複合材料振動装置について説明する。

[0027] 図1は、本発明の第1の実施例に係る複合材料振動装置の分解斜視図であり、図2は外観を示す斜視図である。

[0028] 本実施例の複合材料振動装置1では、振動部材としての圧電共振子2が用いられている。圧電共振子2は、矩形板状の形状を有するチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックスからなるセラミック板を用いて構成されている。該セラミック板は、厚み方向に分極処理されている。また、セラミック板の上面中央には、励振電極11が形成されている。図1では図示されていないが、下面中央にも、励振電極が形成されている。励振電極11及び下面の励振電極は、セラミック板の端面に至るように形成され、それぞれ、外部電極14、15に電気的に接続されている。

[0029] 励振電極11と下面の励振電極との間に交流電圧を印加することにより、圧電共振子2は厚みすべり振動モードで励振される。なお、セラミック板の音響インピーダンス値 $Z_1$ は、 $18.8 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ である。

[0030] 圧電共振子2の上面及び下面には、第1、第2の反射層3、4が積層されている。反射層3、4の外側面には、すなわち、圧電共振子2が連結されている面とは反対側の面には、第1、第2の保持部材5、6が積層されている。反射層3、4を構成している材料は、乾燥、加熱や化学反応などにより接着する材料である。

[0031] より具体的には、本実施例の一例では、反射層3、4は、熱硬化性樹脂、硬化剤お

およびシリコーン化合物を少なくとも含む樹脂組成物を硬化させたものであり、その音響インピーダンス値 $Z_2$ は $3.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下である。さらに前記反射層3、4は、5MHzでの音速が2600m/s以下であり、かつ5MHzでの減衰係数が3.5dB/mm以下である。これにより、電気特性に優れた複合材料振動装置を得ることができる。

- [0032] 保持部材5、6は、本実施例では、矩形板状の形状を有するセラミック板により構成されており、その音響インピーダンス値 $Z_3$ は $18.8 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ である。下方の保持部材6の上面には、一対の容量電極12、13が形成されている。容量電極12、13と保持部材6を介して対向するように、保持部材6の下面中央に容量電極(図示せず)が形成されている。容量電極12、13及び下面の容量電極により、保持部材6にコンデンサが構成されている。
- [0033] 図1に示されている各部材を積層して形成した積層体の一方の端面に、図2に示されている外部電極14が形成されている。また、積層体の他方端面にも外部電極15が形成されている。外部電極14、15は、それぞれ、圧電共振子2の励振電極11及び下面の励振電極に電気的に接続されている。
- [0034] また、外部電極14、15は、それぞれ、容量電極12、13に電気的に接続されている。したがって、外部電極14、15と保持部材6の下面に形成された容量電極と外部と電気的に接続することにより、3端子型の容量内蔵型圧電発振子として複合材料振動装置1が動作する。
- [0035] 本実施例の複合材料振動装置1では、振動部材としての圧電共振子2の上面及び下面に第1、第2の反射層3、4が連結されており、各反射層3、4の圧電共振子2に連結されている側とは反対側の面に保持部材5、6が連結されている。したがって、圧電共振子2の振動を妨げないための空洞は形成されていない。よって、空洞を形成する必要がないため、低背化、小型化、低コスト化が可能となる。
- [0036] 本発明の反射層に用いられる硬化性樹脂としては、加熱により硬化するものであれば特に限定されない。また、硬化性樹脂の室温における形状は特に限定されず、室温で液状または固体状のいずれであっても構わない。例えば、熱硬化性の樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂等

が挙げられる。

- [0037] 上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。これにより、接着力が優れ信頼性に優れたものを得ることができる。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ナフタレンノボラック型エポキシ樹脂、芳香族アミン型エポキシ樹脂、フェノール系多官能型エポキシ樹脂、ジシクロペントジエンフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。
- [0038] また、前記エポキシ樹脂は1種のみが用いられても良く、また2種類以上が併用されても良い。
- [0039] 本発明の反射層に用いられる硬化剤としては、硬化性樹脂を硬化させる適宜の化合物である。熱硬化性樹脂に用いられる硬化剤としては、例えば、アミン類、脂肪族ポリアミン類、変性脂肪族ポリアミン類、酸無水物、フェノール、イミダゾール類、エポキシアダクトイミダゾール、アミンアダクト、ジアミノジフェニルスルfonyl等が挙げられる。さらに、前記硬化剤は1種類で用いても良く、また2種類以上を混合して用いても良い。
- [0040] 本発明において、反射層に用いられるシリコーン化合物としては、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルシルセスキオキサン等が挙げられる。また、シリコーン化合物としては、樹脂状物、すなわちシリコーンレジンが用いられてもよい。また、シリコーン化合物は、液状物でもよく、パウダー状物でもよい。耐熱性が高いのでパウダー状物が好ましい。さらに、前記シリコーン化合物は1種のみが用いられても良く、また2種類以上が併用されていても良い。
- [0041] また、本発明の反射層に用いられるシリコーン化合物の配合量に関しては、反射層を構成する樹脂組成物中に6wt%～60wt%含有されていることが望ましい。前記配合量が6wt%未満では、樹脂組成物中の音速が低下しないため、複合材料振動装置の電気特性が悪化しがちとなる。一方、60wt%を越えると、樹脂組成物の粘度が

高くなり、複合材料振動装置の反射層を形成する際、前記樹脂組成物の流動性が低下し、所望の形に成形するまでに時間を要することとなることがある。

[0042] また、本発明においては、上記反射層に含まれるシリコーン化合物としては、ポリオルガノシルセスキオキサン硬化物で被覆されているシリコーンゴムパウダーを好適に用いることができる。ここで、ポリオルガノシルセスキオキサン硬化物とは、ポリオルガノシルセスキオキサンを重合反応により硬化させた物質である。このポリオルガノシルセスキオキサン硬化物は $\text{RSiO}_{3/2}$ で表される。式中のRは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、 $\beta$ -フェニルエチル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基のようなアラルキル基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の1価のハロゲン化炭化水素基、およびエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基等の反応性を有する炭化水素基から選ばれる少なくとも1種以上の炭素数1—20の1価炭化水素基である。このようなポリオルガノシルセスキオキサン硬化物で被覆したシリコーンゴムパウダーの粒径は特に限定されないが、例えば平均粒径0.1—100  $\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

[0043] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン硬化物で被覆されたシリコーンゴムパウダーを反射層を構成するための樹脂組成物に添加する場合には、その添加割合は、上記樹脂組成物全体の6wt%—60wt%の範囲とすることが望ましい。6wt%未満では、上記シリコーンゴムパウダーを添加したことによる効果、すなわち音速を十分に低めることが困難となることがある。また、60wt%を超えると、樹脂組成物の粘度が高くなり、複合材料振動装置の反射層を形成する際、前記樹脂組成物の流動性が低下し、所望の形に成形するまでに時間を要することとなることがある。

[0044] さらには、これら本発明の反射層を構成する材料の他に、用途にあわせて硬化性、密着性、チクソトロピック性等を付与するため、例えば、溶融シリカ、破碎シリカ、微粉シリカ、タルク、ガラスなど無機充填剤およびそれらの疎水化、親水化など表面処理を施した無機充填剤、ライフ安定剤、アルコキシシラン等のカップリング剤、レベリング剤、希釈剤、難燃剤、潤滑剤、レオロジーコントロール剤、沈降防止剤、密着性付与

剤、顔料、分散剤、消泡剤などを添加してもよい。

- [0045] なお、本発明に係る複合材料振動装置の製造に際しては、上述した振動部材と保持部材とを反射層で連結するに際し、反射層を構成するための樹脂組成物を振動部材及び前記保持の少なくとも一方に塗布し、かかる後振動部材と保持部材とを該樹脂組成物を介して接着した後に、樹脂組成物を硬化する方法を用いることができる。もっとも、反射層を構成する樹脂組成物は、半硬化状態のシート状接着剤として提供されてもよい。その場合には、樹脂組成物としては、硬化性樹脂、硬化剤、上記シリコーン化合物に加えて、適宜のシート化材料を必要に応じて含むものが好適に用いられる。半硬化状態のシート状接着剤として用意された樹脂組成物を用いる場合には、該半硬化状態のシート状接着剤を、振動部材と保持部材との間に配置し、これら3つの部材を密着させた状態でシート状接着剤としての樹脂組成物を硬化させればよい。
- [0046] 硬化方法については特に限定されず、樹脂組成物が熱により活性化される硬化剤を含む場合には、加熱により硬化すればよく、それによりエポキシ樹脂等の硬化性樹脂を硬化させてもよい。
- [0047] 以下、本発明における実験例について説明する。

(1) 実験例1

(a) 樹脂硬化物の作製

まず、反射層に用いられる樹脂組成物の出発原料として、熱硬化性樹脂1と2、硬化剤1、およびシリコーン化合物を準備した。ここで、熱硬化性樹脂1はP-アミノフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量=97g／eq)であり、熱硬化性樹脂2はテトラグリジルアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂(エポキシ当量=120g／eq)、硬化剤1は2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、およびシリコーン化合物は平均粒径2 $\mu$ mの球状シリコーン樹脂パウダーを用いた。

- [0048] 次に、これら原料を表1に示す組成の樹脂組成物が得られるように秤量し、プラネタリーミキサーを用いて攪拌および真空攪拌を行い、表1に示す試料番号1～5の樹脂組成物を得た。その後、フッ化エチレン樹脂金型内に前記樹脂組成物を流し込み、真空脱泡した後、オープン内にて150°C、1時間静置し、目的とする樹脂硬化物を得

た。

[0049] [表1]

試料番号	1	2	3	4	*
熱硬化性樹脂1 (g)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
熱硬化性樹脂2 (g)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
硬化剤1 (g)	4	4	4	4	4
シリコーン化合物 (g) <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	2.0 <16>	4.5 <30>	6.0 <37>	7.5 <42>	0 <0>
音速 (m/s)	2502	2343	2296	2221	2681
密度 ( $10^3 \cdot \text{Kg/m}^3$ )	1.25	1.26	1.26	1.27	1.25
減衰係数 (dB/mm)	2.68	2.09	2.17	1.98	3.60
音響インピーダンス ( $10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3.1	3.0	2.9	2.8	3.4
電気特性	○	○	○	○	×

[0050] (b)複合材料振動装置の作製

図1および図2に示すように、音響インピーダンス値 $18.8 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ のセラミックを用いた圧電共振子2に試料番号1～5の硬化前の樹脂組成物を塗布し、音響インピーダンス値 $18.8 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ のセラミックで構成された保持部材5、6と貼り合わせ、オーブン内にて150°C、1時間静置し、樹脂組成物を硬化させた。前記樹脂組成物を塗布する際、硬化後の樹脂硬化物(反射層)の厚みが、圧電共振子の発振波長( $\lambda$ )に対して4分の1( $\lambda/4$ )となるように塗布厚を調整した。次に、図1および図2に示す外部電極14、15を形成して目的とする複合材料振動装置を得た。

(c)樹脂硬化物の特性評価

(a)で作製した樹脂硬化物について、音速、減衰係数、密度、および音響インピーダンスを評価した。

[0051] ここで、音速(m/s)については、超音波粘性弹性測定装置(RAM-10000/RICTEC社製)を用いて、5MHzにおける値(縦波)を以下の式1から算出した。ここで、式1のLは樹脂硬化物の厚み(m)、tは超音波が伝播するまでの時間(s)を示す。

$$\text{式1: 音速} = L/t$$

[0052] また、減衰係数(dB/mm)については、前記超音波粘性弹性測定装置を用いて5MHzにおける値(縦波)を以下の式2から算出した。ここで、式2のA<sub>0</sub>は測定装置の

緩衝材底面での反射波の振幅(m)、Aは前記緩衝材と樹脂硬化物の境界面での反射波の振幅(m)、Bは樹脂硬化物底面での反射波の振幅(m)、Lは樹脂硬化物の厚み(m)を示す。

$$\text{式2: 減衰係数} = \{\ln[(A_0^2 - A^2) / (A_0 B)]\} / (17.372 \times L \times 10^3)$$

[0053] また、密度( $10^3 \cdot \text{kg/m}^3$ )は、樹脂硬化物の重量(kg)と体積( $\text{m}^3$ )から算出した。

音響インピーダンス( $10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ )は、5MHzにおける値(縦波)について、前記密度と音速の測定値を用いて以下の式3から算出した。

$$\text{式3: 音響インピーダンス} = \text{密度} \times \text{音速}$$

(d) 複合材料振動装置の電気特性の評価

(b)で作製した複合材料振動装置について、電気特性を測定した。前記電気特性は、位相の最大値を測定した。前記位相の最大値が大きいものが電気特性が優れてい るといえる。表1においては、位相の最大値が78deg以上となる場合を○、78deg未 満を×と表記した。

[0054] 前記(c)と(d)の評価結果を表1に示す。ここで、表1において、\*印を付したもののは 本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0055] 表1から明らかなように、シリコーン化合物を含む試料番号1～4については、音速 と減衰係数が低い値となり、かつ電気特性も良好であった。一方、シリコーン化合物 を含まない試料番号5は、試料番号1～4と比較して、音速と減衰係数が共に増加し 、また電気特性も悪くなることが分かった。

(2) 実験例2

(e) 樹脂硬化物と複合材料振動装置の作製

まず、反射層に用いられる樹脂組成物の出発原料として、実施例1と同様の熱硬化 性樹脂1と2、シリコーン化合物を準備した。また、硬化剤2としてエポキシアダクトイミ ダゾールと、カルボキシル基末端アクリロニトリルブタジエン共重合体を準備した。

[0056] 次に、これら原料を表2に示す組成の樹脂組成物が得られるように秤量し、プラネタ リーミキサーを用いて攪拌および真空攪拌を行い、表2に示す試料番号6～11の樹 脂組成物を得た。その後、(a)と同様に、目的とする樹脂硬化物を得た。

[0057] [表2]

試料番号	6	7	8	9	10	*
熱硬化性樹脂1 (g)	100	100	100	100	100	100
熱硬化性樹脂2 (g)	0	0	0	0	0	0
硬化剤2 (g)	20	20	20	20	20	20
シリコーン化合物 (g) <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	7 <6>	14 <10>	50 <29>	70 <37>	87 <42>	0 <0>
カルボキシル基末端アクリロニトリル ブタジエン共重合体 (g) <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	0 <0>	0 <0>	0 <0>	0 <0>	0 <0>	7 <6>
音速 (m/s)	2569	2497	2202	2164	2011	2638
密度 ( $10^3 \cdot \text{Kg/m}^3$ )	1.21	1.21	1.22	1.22	1.22	1.22
減衰係数 (dB/mm)	3.10	2.86	2.41	2.32	2.10	3.63
音響インピーダンス ( $10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3.1	3.0	2.7	2.6	2.5	3.2
電気特性	○	○	○	○	○	×

[0058] また、表2に示す試料番号6～11の硬化前の樹脂組成物を用いて、(b)と同様にして、目的とする複合材料振動装置を得た。

(f) 樹脂硬化物の特性と、複合材料振動装置の電気特性の評価

(e) で作製した樹脂硬化物について、(c)と同様に音速、減衰係数、密度、および音響インピーダンスを評価した。

[0059] また、(e)で作製した複合材料振動装置についても、(d)と同様に電気特性を測定した。

[0060] 前記樹脂硬化物と複合材料振動装置の評価結果を表2に示す。ここで、表2において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0061] 表2から明らかなように、シリコーン化合物を含む試料番号6～10については、音速と減衰係数が低い値となり、かつ電気特性も良好であった。一方、シリコーン化合物を含有せず、カルボキシル基末端アクリロニトリルブタジエン共重合体を含有する試料番号11は、試料番号6～10と比較して、音速と減衰係数が共に増加し、また電気特性も悪くなることが分かった。

(3) 実験例3

(g) 樹脂硬化物と複合材料振動装置の作製

まず、反射層に用いられる樹脂組成物の出発原料として、実施例2と同様の熱硬化性樹脂1と2、シリコーン化合物、およびポリメチルメタクリレートを準備した。また、硬

化剤3としてポリオキシプロピレンジアミン(平均分子量230、活性水素当量60g／eq)を準備した。

[0062] 次に、これら原料を表3に示す組成の樹脂組成物が得られるように秤量し、プラネットリーミキサーを用いて攪拌および真空攪拌を行い、表3に示す試料番号12～14の樹脂組成物を得た。その後、(a)と同様に、目的とする樹脂硬化物を得た。

[0063] [表3]

試料番号	12	13	*
熱硬化性樹脂1 (g)	100	100	100
熱硬化性樹脂2 (g)	0	0	0
硬化剤3 (g)	58	20	20
シリコーン化合物 (g) <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	237 <60>	164 <51>	0 <0>
ポリメチルメタクリレート (g) <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	0 <0>	0 <0>	164 <51>
音速 (m/s)	2075	2264	2000
密度 ( $10^3 \cdot \text{Kg/m}^3$ )	1.22	1.21	1.18
減衰係数 (dB/mm)	3.30	3.50	4.50
音響インピーダンス ( $10^6 \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ )	2.5	2.7	2.4
電気特性	○	○	×

[0064] また、表3に示す試料番号12～14の硬化前の樹脂組成物を用いて、(b)と同様にして、目的とする複合材料振動装置を得た。

#### (h)樹脂硬化物の特性と、複合材料振動装置の電気特性の評価

(g)で作製した樹脂硬化物について、(c)と同様に音速、減衰係数、密度、および音響インピーダンスを評価した。

[0065] また、(g)で作製した複合材料振動装置についても、(d)と同様に電気特性を測定した。

[0066] 前記樹脂硬化物と複合材料振動装置の評価結果を表3に示す。ここで、表3において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0067] 表3から明らかのように、シリコーン化合物を含む試料番号12と13については、音速と減衰係数が低い値となり、かつ電気特性も良好であった。一方、シリコーン化合物を含有せず、ポリメチルメタクリレートを含有する試料番号13は、試料番号11、12

と比較して、音速と減衰係数が共に増加し、また電気特性も悪くなることが分かった。

[0068] (4) 実験例4

(k) 樹脂硬化物と複合材料振動装置の作製

まず、反射層に用いられる樹脂組成物の出発原料として、実験例1で用いた熱硬化性樹脂1及び硬化剤1を準備した。また、シリコーン化合物として、ポリメチルシルセスキオキサン硬化物で被覆した、JIS-A硬度75(JIS-K-6301)のシリコーンゴムパウダーを準備した。

[0069] 次に、これらの原料を表5に示す組成の試料番号17~20の樹脂硬化物が得られるように秤量し、プラネタリーミキサーを用いて攪拌および真空攪拌を行い、表4に示す試料番号17~20の樹脂組成物を得た。その後(a)と同様にして、目的とする樹脂硬化物を得た。

[0070] また、表4に示す試料番号15~18の硬化前の樹脂組成物を用いて、(b)と同様にして、目的とする複合材料振動装置を得た。

(l) 樹脂硬化物の特性と、複合材料振動装置の電気特性の評価

(k) で作製した樹脂硬化物について、(c)と同様に音速、減衰係数、密度、および音響インピーダンスを評価した。

[0071] また、(k)で作製した複合材料振動装置についても、(d)と同様に電気特性を測定した。

[0072] 樹脂硬化物と複合材料振動装置の評価結果を表4に示す。ここで、表4において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0073] [表4]

			*	
試料番号	15	16	17	18
熱硬化性樹脂1 (g)	100	100	100	100
硬化剤1 (g)	4	4	4	4
ポリオルガノシルセスキオキサン硬化物で被覆したシリコーンゴムパウダー <樹脂組成物中の含有量 (wt%)>	47 <31>	58 <36>	72 <41>	0 <0>
音速 (m/s)	1900	1800	1750	2650
密度 ( $\times 10^3$ Kg/m <sup>3</sup> )	1.18	1.15	1.13	1.28
減衰係数 (dB/mm)	3.00	3.10	3.15	2.35
音響インピーダンス ( $\times 10^6$ N·s·m <sup>-3</sup> )	2.2	2.1	2.0	3.4
電気特性	○	○	○	×

[0074] 表4から明らかなように、シリコーン化合物を含む試料番号15、16、17については、音速が低い値となり、かつ電気特性も良好であった。一方、シリコーン化合物を含まない試料番号18は、試料番号15、16、17と比較して、音速が増加し、また、電気特性も悪くなることがわかった。

[0075] (5) 実験例5

m) 音響反射樹脂シートの作製

熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190g/eq)、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量215g/eq)、硬化剤としてフェノールノボラック(OH当量105g/eq)、熱可塑性樹脂としてポリビニルブチラール樹脂(重量平均分子量50000)、シリコーン化合物としてシリコーンレジンパウダー(ポリメチルシルセスキオキサン、平均粒径2μm)、溶剤としてメチルエチルケトンを用意した。下記表5に示すように、これらの内の適宜の化合物を秤量し、プラネタリミキサーで1時間攪拌をおこないスラリーを作製した。なお、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とポリビニルブチラール樹脂はあらかじめ溶剤であるメチルエチルケトンに溶解させたものを用いた。得られたスラリーを真空脱泡した後、シリコーンコート面が上になるようにしてキャリアフィルム(PET、厚み50μm)上に50°Cでシート成形することで音響反射樹脂シートを作製した。なお、シート成形はドクターブレードを用いてクリアランス200μm、巻き取り速度15cm/分の条件でおこなった。

[0076] n) 複合材料振動装置作製及び電気特性評価

図1および図2に示すように圧電共振子2とキャリアフィルムから剥離した音響反射

樹脂シートからなる反射層3、4を保持部材5、6と貼り合わせ、加圧しながら150°C／1時間の条件で硬化させた。その後、外部電極14、15を形成して複合材料振動装置を作製した。なお、音響反射樹脂シートは、硬化後に厚みがおよそ $\lambda/4$ になるように調整した。なお、 $\lambda$ は圧電共振子の発振波長である。得られた複合材料振動装置の電気特性として位相の最大値を測定した。なお、位相の最大値は、大きい方が電気特性に優れたものであり、位相の最大値が78deg以上となる場合を○、それ以下の場合を×として判定をおこなった。

[0077] o)にじみ

m)で得られた音響反射樹脂シートをガラス基板の間に位置合わせて貼り合わせた後、専用の治具を用いて加圧下で150°C／1時間の条件で硬化させた。その後、ガラス基板からのにじみ幅を測長器で測定してにじみを評価した。なお、にじみは幅3mm以下の場合を○、それ以上の場合を×として判定をおこなった。

[0078] p)接着性

n)で得られた複合材料振動装置の接着性をダイシェア一試験で確認した。なお、接着性は固着強度が5Nとなる場合を○、それ以下の場合を×とした。

[0079] q)樹脂シートの作製

比較例1として、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190g／eq)、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量215g／eq)、硬化剤としてフェノールノボラック(OH当量105g／eq)、熱可塑性樹脂としてポリビニルブチラール樹脂(重量平均分子量50000)、溶剤としてメチルエチルケトンを用い、プラネタリーミキサーで1時間攪拌をおこないスラリーを作製した。なお、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とポリビニルブチラール樹脂はあらかじめ溶剤であるメチルエチルケトンに溶解させたものを用いた。得られたスラリーを真空脱泡した後、シリコーンコート面が上になるようにしてキャリアフィルム(PET、厚み50μm)上に50°Cでシート成形することで反射樹脂シートを作製した。なお、シート成形はドクターブレードを用いてクリアランス200μm、巻き取り速度15cm／分の条件でおこなった。

[0080] r)複合材料振動装置作製および電気特性評価

図1および図2に示すように圧電共振子2とキャリアフィルムから剥離した樹脂シート

からなる反射層3、4を保持部材5、6と貼り合わせ、加圧しながら150°C／1時間の条件で硬化させた。その後、外部電極14、15を形成して複合材料振動装置を作製した。なお、音響反射樹脂シートは、硬化後に厚みがおよそ $\lambda/4$ になるように調整した。なお、 $\lambda$ は圧電共振子の発振波長である。得られた複合材料振動装置の電気特性として位相の最大値を測定した。なお、位相の最大値は、大きい方が電気特性に優れたものであり、位相の最大値が78deg以上となる場合を○、それ以下の場合を×として判定をおこなった。

[0081] s) 液状エポキシ樹脂組成物の作製

比較例2として、p-アミノフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量97g／eq)、硬化剤としてエポキシアダクトイミダゾール、微粉シリカ(疎水処理シリカ、1次粒径16nm)、シリコーン化合物としてシリコーンレジンパウダー(ポリメチルシルセスキオキサン、平均粒径2μm)から構成される液状エポキシ樹脂組成物をプラネタリーミキサーで1時間攪拌をおこない液状のエポキシ樹脂組成物を作製した。

[0082] t) 複合材料振動装置作製および電気特性評価

図1および図2に示すように圧電共振子2へ(1)で作製した液状エポキシ樹脂組成物をディスペンサーで塗布後、保持部材と貼り合わせし、さらに保持部材6へ(1)で作製した液状エポキシ樹脂組成物をディスペンサーで塗布して貼り合わせすることで圧電共振子2と保持部材5、6の間に液状エポキシ樹脂組成物を塗布した。その後、加圧しながら150°C／1時間の条件で硬化させた。以下、樹脂と同様に複合材料振動装置作製をして評価をおこなった。

下記表5に評価結果を示す。ここで、表5において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0083] [表5]

試料番号		19	*	*
熱硬化性樹脂	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	9. 0	9. 0	—
	o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	1. 5	1. 5	—
	p-アミノフェノール型エポキシ樹脂	—	—	100
硬化剤	フェノールノボラック	5. 2	5. 2	—
	エポキシアダクトイミダゾール	—	—	20
熱可塑性樹脂	ポリビニルブチラール樹脂	6. 0	6. 0	—
添加剤	シリコーン化合物	23. 5	—	60
	微粉シリカ	—	—	2
溶剤	メチルエチルケトン	100	100	—
電気特性		○	×	○
にじみ		○	○	×
接着性		○	○	○

[0084] 表5から音響反射樹脂シートを用いた試料番号19は、シリコーン化合物を含有しない試料番号20に比べてシリコーン化合物含有により電気特性に優れたものであることがわかった。また、液状エポキシ樹脂組成物を用いた試料番号21に比べてにじみに優れたものであることがわかった。これは液状のエポキシ樹脂組成物では流動性が大きいためににじみが大きかったのに対して音響反射樹脂シートでは流動性が小さいためと考えられる。

## 請求の範囲

- [1] 第1の音響インピーダンス値 $Z_1$ を有する材料からなり、振動発生源となる振動部材と  
、  
第1の音響インピーダンス値 $Z_1$ よりも低い第2の音響インピーダンス値 $Z_2$ を有する、熱  
により硬化される硬化性樹脂、硬化剤及びシリコーン化合物を少なくとも含む樹脂組  
成物の硬化物からなり、かつ前記振動部材に連結された反射層と、  
前記第2の音響インピーダンス値 $Z_2$ よりも大きな第3の音響インピーダンス値 $Z_3$ を有す  
る材料からなり、前記反射層の前記振動部材が連結されている側とは反対側に連結  
された保持部材とを備え、  
反射層と保持部材との界面において振動部材から反射層に伝播してきた振動が反  
射されるように構成されていることを特徴とする、複合材料振動装置。
- [2] 前記硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載の複合材  
料振動装置。
- [3] 前記シリコーン化合物が前記樹脂組成物中に6—60wt%含まれることを特徴とす  
る、請求項1または2に記載の複合材料振動装置。
- [4] 前記シリコーン化合物がシリコーン樹脂パウダーである、請求項1—3のいずれか1  
項に記載の複合材料振動装置。
- [5] 前記シリコーン化合物が、ポリオルガノシリセスキオキサン硬化物で被覆されたシリ  
コーンゴムパウダーであることを特徴とする、請求項1—3のいずれか1項に記載の複  
合材料振動装置。
- [6] 前記反射層は、5MHzでの音速が2600m/s以下であり、かつ5MHzでの減衰係  
数が3.5dB/mm以下であることを特徴とする、請求項1—3のいずれか1項に記載  
の複合材料振動装置。
- [7] 前記振動部材が圧電振動素子である、請求項1—6のいずれか1項に記載の複合  
材料振動装置。
- [8] 請求項1に記載の複合材料振動装置の製造方法であつて、  
前記振動部材および前記保持部材を準備する工程と、  
熱または光により硬化される硬化性樹脂、硬化剤、及びシリコーン化合物を少なくと

も含む未硬化の樹脂組成物を準備する工程と、

前記未硬化の樹脂組成物により、前記振動部材および前記保持部材を貼り合わせる工程と、

前記未硬化の樹脂組成物を硬化させ、前記振動部材および前記保持部材に連結された前記反射層を形成する工程とを備えることを特徴とする、複合材料振動装置の製造方法。

[9] 請求項1に記載の複合材料振動装置の製造方法であって、

前記振動部材および前記保持部材を準備する工程と、

硬化性樹脂、硬化剤、及びシリコーン化合物を少なくとも含む樹脂シートを準備する工程と、

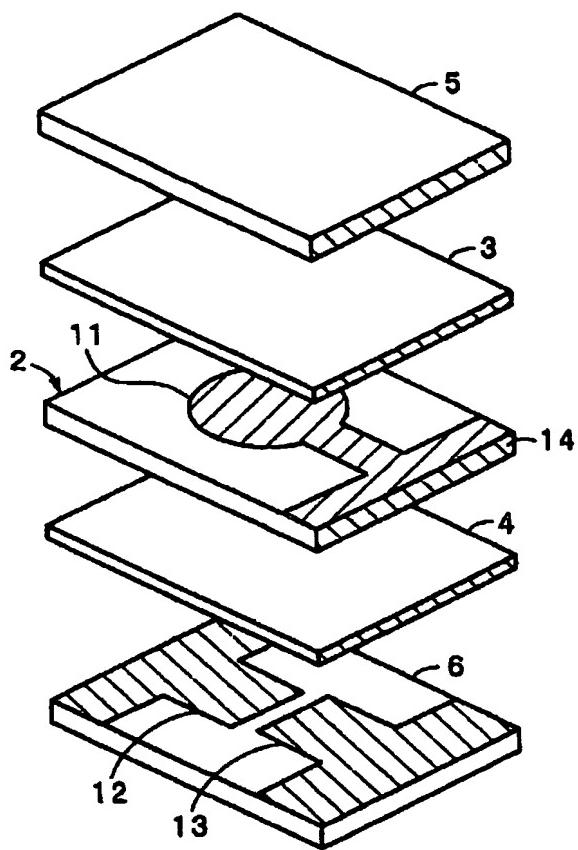
前記樹脂シートを、前記振動部材および前記保持部材の間に配置する工程と、

前記樹脂シートを硬化させ、前記振動部材および前記保持部材に連結された前記反射層を形成する工程とを備えることを特徴とする、複合材料振動装置の製造方法

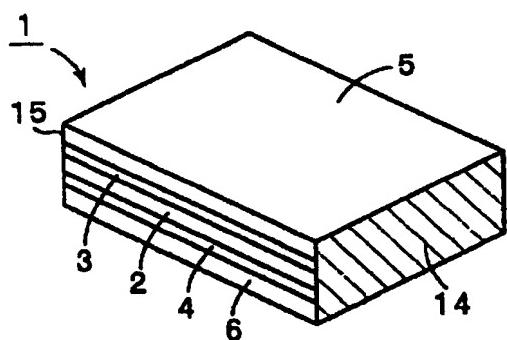
。

[10] 前記硬化が加熱により行われることを特徴とする、請求項8または9に記載の複合材料振動装置の製造方法。

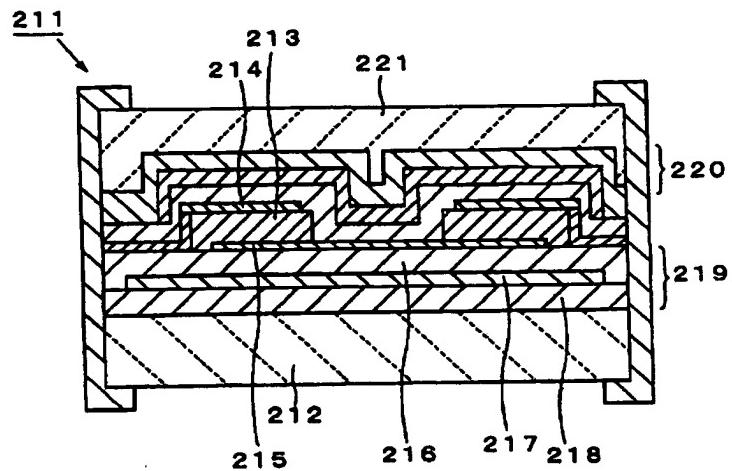
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017054

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl' H03H9/17, H03H9/05, H03H3/02, G10K11/04, H01L41/08, H01L41/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' H03H3/007-9/76, G10K11/04, H01L41/08, H01L41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-164764 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), Claims; Par. No. [0024]; all drawings & DE 10158110 A1 & JP 2002-158850 A & JP 2002-223146 A & CN 1359193 A & KR 2002041314 A & US 2004/0012306 A1	1-10
A	JP 2002-223146 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims; Par. No. [0029]; all drawings & DE 10158110 A1 & JP 2002-158850 A & JP 2002-164764 A & CN 1359193 A & KR 2002041314 A & US 2004/0012306 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search  
25 February, 2005 (25.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017054

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-256628 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Par. No. [0017] (Family: none)	1-10
A	JP 8-113698 A (Meidensha Corp.), 07 May, 1996 (07.05.96), Claims (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

I n t. C 1' H 0 3 H 9 / 1 7 H 0 3 H 9 / 0 5 H 0 3 H 3 / 0 2  
G 1 0 K 1 1 / 0 4 H 0 1 L 4 1 / 0 8 H 0 1 L 4 1 / 2 2

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

I n t. C 1' H 0 3 H 3 / 0 0 7 - 9 / 7 6  
G 1 0 K 1 1 / 0 4 H 0 1 L 4 1 / 0 8 H 0 1 L 4 1 / 2 2

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-164764 A (株式会社村田製作所) 2002. 06. 07 特許請求の範囲, 第【0024】段落, 全図 & DE 10158110 A1 & JP 2002-158850 A & JP 2002-223146 A & CN 1359193 A & KR 2002041314 A & US 2004/0012306 A1	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 02. 2005

## 国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

江口 能弘

5W 3248

電話番号 03-3581-1101 内線 3535

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2002-223146 A (株式会社村田製作所) 2002. 08. 09 特許請求の範囲、第【0029】段落、全図 & DE 10158110 A1 & JP 2002-158850 A & JP 2002-164764 A & CN 1359193 A & KR 2002041314 A & US 2004/0012306 A1	1-10
A	JP 2000-256628 A (日立化成工業株式会社) 2000. 09. 19 第【0017】段落 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 8-113698 A (株式会社明電舎) 1996. 05. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10